한국수소 및 신에너지학회 논문집(2005.6), 제16권 제2호
Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society (2005.6), Vol. 16, No. 2, pp. 150~158

고온 수전해 전해질 막의 열안정화 특성 고찰

최호상†, 손효석, 심규성*, 황갑진*
경일대학교 생명화학공학과
*수소에너지연구센터, 한국에너지기술연구원

The thermal stabilization characteristics of electrolyte membrane in high temperature electrolysis(HTE)

Ho-Sang Choi†, Hyo-Seok Son, Kyu-Sung Sim*, Gab-Jin Hwang*
Laboratory of Membrane Separation Process, Dept. of Chem. Eng., Kyungil University, Gyeongsan-si, Gyeongbuk, 712-701
**Hydrogen Production Research Center, Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-dong, Yusong-gu, Daejeon, 305-343*

ABSTRACT

Added ratio of 8YSZ powder and organic compounds (solvent, plasticizer, dispersant, binder) properly. It manufactured electrolysis membrane by wet process that make slurry and dry process that do not use organic compounds. In the case of wet process, harmony combination and method of organic compound are an importance element in slurry manufacture. This slurry did calcine at temperature of 140℃ in Furnace and manufactured electrolyte disk by Dry pressing method. Like this, manufacturing disk sintered at temperature of 1300℃, 1400℃, 1500℃ in Furnace and completed electrolysis membrane. Confirmed change of crystal structure and decision form through analysis of density, SEM, XRD according to change of sintering temperature, and considered relation with ion conductivity.

주요기술용어 : Water electrolysis(수전해), Hydrogen production(수소제조), Electrolyte membrane (전해질 막), High Temperature Electrolysis(고온 수전해), YSZ (이트리아 안정화 지르코니아)

1. 서 론

수소 에너지는 풍부한 자원으로부터 얻을 수 있는 2차 청정에너지로서 연소 생성물이 환경을 오염시키지 않을 뿐만 아니라 에너지의 수송 및 저장이 가능한 화학적 매체이다. 이러한 수소 에너지는 석유의 대체 에너지로 자동차, 항공기, 로켓 등의 연료로 사용할 수 있으며, 연료 전지 시스템을 사용하여 직접 발전시킬 수 있는 미래의

† Corresponding author : choihs@kiu.ac.kr

매우 유용한 에너지 자원 중의 하나이다. 최근, 화석연료의 고갈과 지구환경 문제의 심각성으로 인해 에너지를 이용하는 기술은 연료전지(PEMFC, PAFC, MCFC, SOFC, AFC)의 실용화가 시도되고 있는 점에서 보듯이 수소를 이용하는 분야로 전이되고 있다. 화석연료로부터 수소를 생산하는 것은 화석연료의 고갈을 대비한다는 점에서 중단기적으로만 이용 가능한 방법이 될 뿐이므로 대체에너지라는 점에서 무한한 물을 이용한 recycling system이 필요하다. 이러한 에너지 이용구조가 화석연료로부터 수소를 이용하는 기술로 전이되는 것은 청정에너지의 중요성이 점차 증대되고 있기 때문이라고 볼 수 있다. 비 화석에너지로부터 수소의 제조방법으로 지금까지 실용화된 기술은 물의 전기분해이다. 열 화학법, 태양광이용법 및 생물학적 제조방법 등의 기타 방법들은 아직까지도 기초연구 단계를 벗어나지 못하고 있다. 다른 형태로의 에너지 저장이 필수적으로 요구되며, 이에 따라 물의 전기분해에 의한 수소제조가 가장 바람직한 수단으로 평가되고 있다[1,2].

전기분해 기술의 종류로는 알칼리 수용액 전기분해법, 고체고분자 전기분해법(PEM), 수증기 전기분해법 등이 있다. 알칼리 수용액 전해법은 KOH등의 강알칼리를 사용하므로 전극의 부식문제, 낮은 전해효율로 이를 개선하는 연구가 계속 이루어지고 있다[3-6]. 고체 고분자막 전해질을 사용하는 방법은 최근에 개발된 방법으로 순수한 물을 사용하고, 전해효율도 높으나 장치의 비용이 고가이다. 한편 수증기 전해법은 지금까지 주로 저온에서 시도되어 왔으나 최근 고온에서의 사용 가능성이 모색되고 있다. 저온에서의 물 분해는 아주 많은 양의 전기에너지를 필요로 하기 때문에 산업적으로는 이용되고 있지 않다. 반면에, 고온에서의 수소 제조는 흡열반응인 물 분해에 필요한 에너지의 일부를 전기에너지 대신 열에너지로 대체하고 빠른 전극반응을 이용하여 제조 단가를 낮출 수 있는 장점이 있어 점점 중요성이 인정받고 있다.

고온 수전해(High Temperature Electrolysis, HTE)는 700℃이상의 고온에서 전기분해를 수행하므로 낮은 전해전압으로 큰 효율을 얻을 수 있는 장점이 있다. 그리고 저온 수전해에 비해 50% 이상의 에너지 효율과 30% 이상의 코스트 절감 효율의 장점이 있는 수소 제조법이다. Dönitz는 고온 수전해에 대한 효율을 계산하여 고온에서의 수소제조의 이점을 보고하였다[7-9]. 그러나 작동온도가 700℃이상의 고온이므로 연결재 및 구성요소의 제작이 어렵고 고가이다. 특히 장기운전 중에 전극 입자의 소결[10], 재료의 산화, 계면 확산, 열응력에 의한 문제점 등을 해결해야 하는 과제 등, 아직은 많은 부분이 연구단계에 있다[11].

기술적인 면에서 고체산화물 연료전지(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)와 구조적 시스템 구성이 비슷하다. 현재까지 SOFC에서 상용화되어 있는 전해질은 이트리아 안정화 지르코니아(Yttria-stabilized zirconia, YSZ)이며 산화/환원 분위기와 전극 물질과의 높은 안정성을 지니고 있는 장점이 있다. 특히, 8 mol%-YSZ[$(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$]는 1000℃에서 0.1 S/cm 보다 높은 이온전도도를 가지고, 10^{-4} S/cm 보다 낮은 전기전도성을 가져 화학적 안정성, 높은 기계적 강도에서 가장 우수하여 전해질 재료로서 선정되고 있다[12,13]. 전해질의 저항 증가에 따른 성능의 감소를 억제하기 위하여 산소이온 전도도가 높은 대체 전해질 재료를 연구하거나, 기존의 YSZ전해질의 두께를 줄임으로써 전해질 저항을 줄이려는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 이러한 YSZ전해질은 소결조건에 따라 이온전도도에 큰 영향을 미치고[14], 전해질의 이온전도도에서 미세구조에 대한 해석은 소결조건의 최적화와 전해질의 전기적 성질 향상에 도움을 주고 있다.

본 연구에서는 일반적으로 상용화되어 있는 8YSZ 나노 재료를 활용하여 고온(700℃ 이상) 내구성을 지닐 수 있는 박막 성형화를 위한 기초실험을 하였다. 전해질 막의 제막은 8YSZ powder를 유기첨가제(용매, 가소제, 분산제, 결합제)의 비율을 적절하게 변화시켜서 슬러리를 제조하는

Table 1. Organic additives used in the slurry.

Function	material
Solid	8YSZ
Solvent	Ethanol
Binder	Ethyl cellulose
Dispersant	Terpineol
Pasticizer 1	Dibutyl phthalate
Pasticizer 2	PEG-400

습식법과 유기첨가제를 사용하지 않은 건식법으로 제작하였으며, 소결온도의 변화가 소결밀도와 결정구조 변화 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

2. 실 험

2.1. 건식법에 의한 YSZ 전해질 disc 제작

실험에 사용하는 YSZ powder 나노재료는 일본 TOSOH Co.의 pre-treated powder (TOSOH-ZIRCONIA TZ-8YS)를 사용하였다. 입자의 크기가 불균일하기 때문에 수직원심식 볼밀(S-100, Retsch GmbH & Co. Germany)을 사용하여 50시간 미분쇄를 하였다. 그 후에, sieve(<150 ㎛, DAIHAN Scientific Co.)를 사용하여 다시 입자를 균일하게 걸러내었으며, 5 kg$_f$/㎠의 압력을 가하여 전해질 디스크를 제작하였다.

2.2. 습식법에 의한 YSZ 전해질 disc 제작

Table. 1은 습식법에서 사용한 유기 첨가제들 역할과 종류를 나타낸다. 용매는 혼합이 잘 이루어지게 하는 역할을 하며, 하소공정에서 전부 휘발된다. 원료물질, 용매, 결합제, 가소제, 분산제의 혼합비는 전해질 막 제작에 있어서 중요한 인자로 작용하며 Fig. 1에서 실험 과정을 자세하게 나타내었다. 분산제로 사용한 terpineol은 잘 알려진 fish oil, phosphate ester와 비교하였을 때 가장 우수한 것으로 보였다[15].

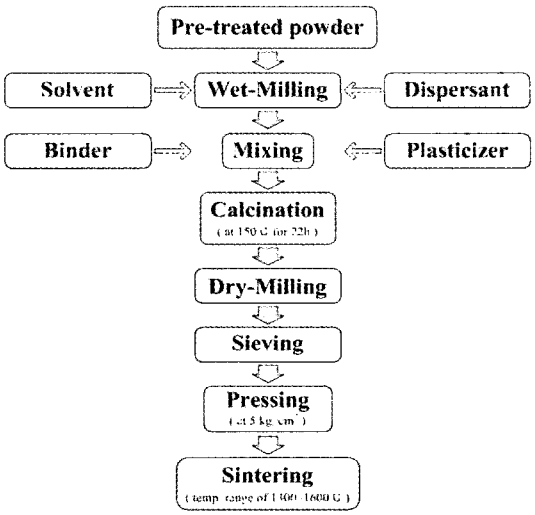


Fig. 1. Flowchart for wet process.

2.3. 소결거동

소결과정에서는 Fig. 2와 같은 승온 스케쥴로 1300℃~1600℃의 온도에서 전해질 막을 제작하였다. Holding time와 sintering temperature의 변화는 이온전도도와 전해질의 입자크기, 결정형태, 밀도와 같은 미세구조에 대한 다양한 변화를 보일 것이다.

2.4. 미세구조 분석

소결 이후 전해질 막은 밀도 측정기(AccuPyc 1330 Pycnometer, Micromeritics Co., U.S.A)를 이용하여 Archimedes법으로 소결밀도를 측정하였다. SEM(scanning electron microscope, (S-2460N, Hitachi Co., Japan)을 이용하여 소결된 전해질 막의 미세구조를 단면 및 표면조직을 통해서 비교, 관찰하였다. 전해질 막의 결정구조

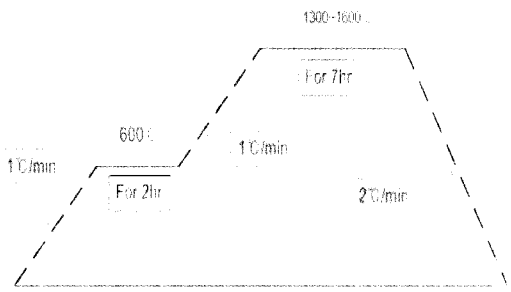


Fig. 2. Programming of sintering temperature.

분석은 CuK-α선을 이용하여 $10° < 2\theta < 90°$ 의 범위에서 각각 40 kV 와 200 mA의 가속 전압과 가속전류의 조건에서 XRD(X-Ray Diffractometer, M18XHF, Max science Co.)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

습식법에서 사용하는 유기첨가제(용매, 분산제, 결합제, 가소제)들은 슬러리 내에서 세라믹 입자들을 안정하게 유지시키며, 구조적 측면에서도 중요한 역할을 한다. 슬러리 제조 공정에서 가장 중요한 것은 입자의 분산이다. 분산제의 효과를 극대화하기 위해서는 먼저 YSZ와 용매, 분산제를 1차 밀링 후에 결합제와 가소제를 넣어 2차 mixing을 하여야 한다. 그렇지 않고 분산제, 결합제, 가소제를 함께 mixing을 하게 되면 이들 물질들이 입자표면에 경쟁적으로 흡착하게 되어 분산제의 첨가효과가 떨어지는 원인이 되기 때문이다[16]. 여기서 첨가제로 사용하는 유기물질들은 세라믹 분말의 종류와 특성에 따라 적절한 종류와 첨가량을 결정하였다.

우선 pre-treated YSZ powder에 용매와 분산제를 첨가하여 1시간 밀링을 한 후, 결합제와 가소제를 첨가해서 15시간 mixing하였다. mixing시간의 변화(5~20시간)를 주었을 때 15시간에서 밀도가 가장 높았으며, 미세구조를 확인하였을 때에 입자들의 분산이 가장 잘 된 것으로 나타났다. Pressing 과정에서는 자체 제작한 성형기를 사용하여 일정한 압력으로 전해질 디스크를 제작하였는데, 제작과정에서 두 가지 공정(건식법, 습식법)의 두드러진 차이점을 확인 할 수 있었다. 습식법으로 제작한 YSZ 디스크는 상당히 높은 경도를 보였다. 그러나, 건식법으로 만든 YSZ 디스크는 반대로 조그만 충격에도 쉽게 크랙이 생기며, 습식법과 달리 세라믹 분말의 물리화학적 성질인 입자들의 뭉침 현상을 볼 수 있었다. 이것은 유기첨가제의 양이 많을수록 이러한 현상이 잘 나타

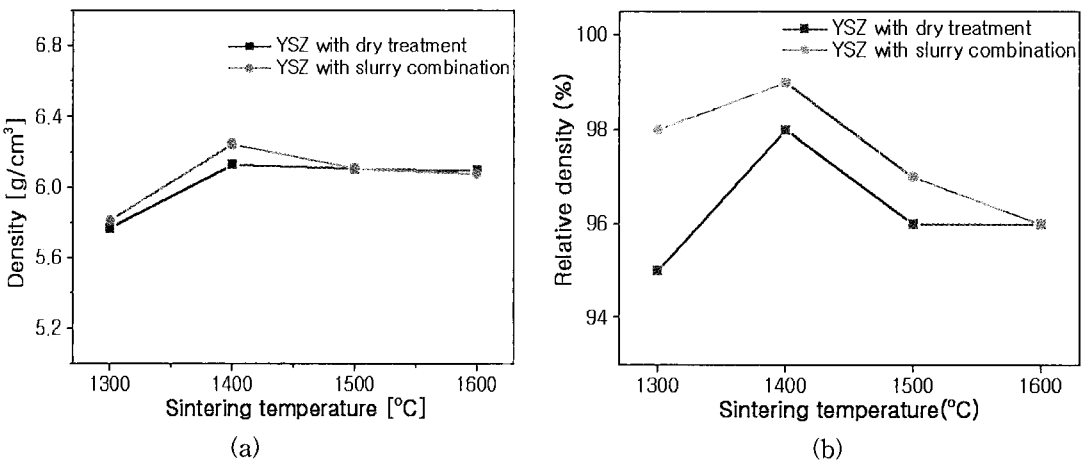


Fig. 3. Effect of sintering temperature on density of YSZ electrolyte. : (a) Real density (b) Relative density

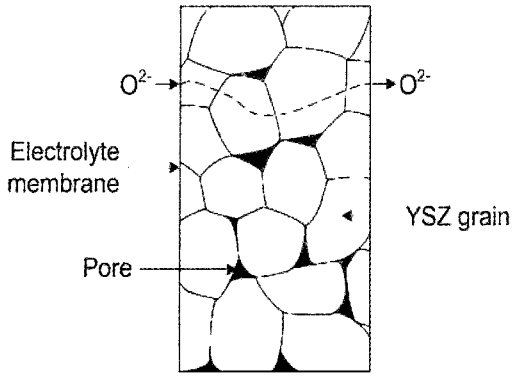


Fig. 4. Schematic diagram of oxygen ions transportation.

났는데, 이로 인해 전해질 막의 밀도가 고르지 못하는 문제점이 발생함으로 세라믹입자의 뭉침 현상을 최소화하는 시키는 것이 중요하다.

Fig. 3은 소결온도의 변화에 따라 제작되어진 YSZ 전해질 막의 밀도 변화를 나타내었으며, 건식법과 습식법의 두 가지 공정을 서로 비교하였다. 두 그래프로 볼 때 건식법보다는 습식법에서의 밀도가 전반적으로 높음을 알 수 있다. 소결온도의 변화에 따른 밀도의 차이가 크게 나타나지는 않지만 소결온도가 1400℃일 때 진 밀도가 가장 높으며, 상대 밀도 또한 1400℃에 99%가 나온 것으로 보아 전해질 막의 최종 소결온도는 1400℃ 부근에서 결정하는 것이 타당할 것으로 판단된다. Kleitz et al[17]과 Dessemond et al[18]은 1300℃이하의 소결온도에서 전해질의 밀도가 낮기 때문에 입자 사이의 저항이 높은 것으로 보였고, 입자 경계면과 기공과의 상호작용은 Gibson[19]에 의해 확인되었다. 저항을 최대한 줄이기 위해서는 밀도뿐만 아니라 전해질 막의 두께를 줄여 박막화하는 방법으로 내부 저항을 낮추려는 연구가 필요하다. 이를 위해서는 가능한 한 30㎛ 이하의 두께로 얇고 치밀하게 제작하여야 하며, 전해질 막의 입자 저항과 밀도와의 관계를 아래의 식에서와 같이 나타낼 수 있다[20].

$$R_I = \rho_I(L/A)\times(1/\rho_{th})$$

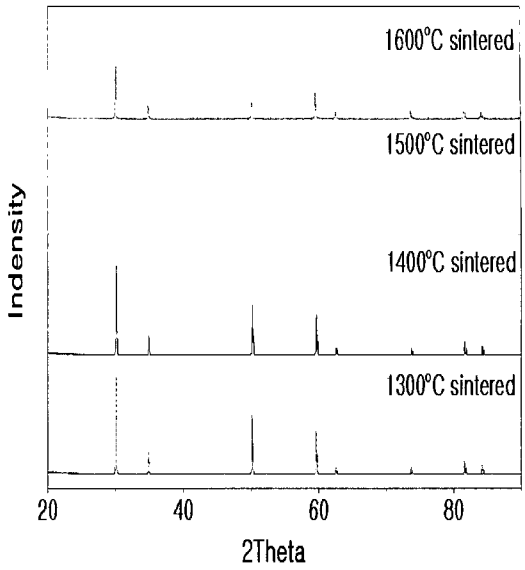


Fig. 5. The XRD spectra of YSZ powders and sintered electrolyte membrane of wet process.

여기서, R_I은 입자의 전체 저항, ρ_I은 입자의 저항률, L은 전해질 막의 두께, A은 전극의 면적, ρ_{th} 은 전해질 막의 상대밀도를 나타낸다. 위의 식에서 보듯이 입자 전체 저항은 상대밀도와 반비례함을 알 수 있다. 상대밀도가 높은 것은 기공이 없음을 뜻하므로 저항을 최소화시킬 수 있다는 점에서 기공을 최대한 줄이는 연구가 선행되어야 한다. 또한, 입자 경계면의 기공은 산소이온의 이동에 방해 작용을 하기 때문에 이온전도도에 많은 영향을 미칠 것이다. 이것으로 보아 입자 크기, 첨가제의 배합비율, 전해질 막의 두께와 같은 요소들은 이온전도도에 뚜렷한 영향이 있는 것으로 판단된다.

전해질 막에서 입자 사이를 통하여 흐르는 산소 이온들의 schematic diagram을 Fig. 4에서 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 기공의 존재는 산소이온의 흐름을 방해하는 것을 알 수 있으며, 이처럼 입자경계면의 미세구조는 전해질의 이온전도도에 중요한 역할을 하며, 이온전도도가 낮은 것은 입자 경계면의 접촉 면적이 낮다는 것을

의미한다[21,22].

Fig. 5는 1300℃에서 1600℃까지의 소결온도 변화에 따라 얻어진 YSZ 전해질 막의 X선 회절 패턴을 도시한 것이다. YSZ 전해질 막은 큐빅 구조의 결정형태를 가지며, 소결온도가 증가할수록 결정성이 증가함을 보이고 있다. Peak폭이 좁아지는 것은 소결온도가 증가함에 따라 YSZ 결정 입자가 더 커짐을 의미한다. 그러나, 1600℃일 때의 peak는 상대적으로 결정성이 상당히 떨어진 것을 확인할 수 있다.

Fig. 6는 건식법으로 제작된 전해질 막의 소결온도 변화에 따른 표면과 단면을 SEM사진으로 보여준다. 건식법에서 중요한 인자로 작용되는 균일한 입자크기는 사진에서 보듯이 균일함을 보이고 있으므로 YSZ powder의 밀링 시간이 적절한 것으로 판단된다. 사진에서 보듯이 소결온도가 증가함에 따라 기공의 크기는 작아지고 결정입자의 크기는 커짐을 알 수 있었다. 또한, 소결온도가 1400℃(<4㎛)일 때보다 1500℃(<8㎛)일 때의 입자크기가 두 배정도 더 크다는 것을 알 수 있다. 여기서 입자의 크기가 클수록 전도도가 높은가라는 것에 대한 의문을 가지며 다음과 공식에서 입자 크기가 저항에 미치는 영향을 확인할 수 있다[23].

$$R_2 = R'_2 \, a \, (L/A)D$$

여기서 R_2는 입자 경계면의 전체 저항, R'_2는 입자 경계면의 저항, a 은 geometric factor, L은 전해질 막의 두께, A는 전극의 면적, D는 평균입자크기를 나타낸다. 입자크기가 증가함에 따라 입자 경계면의 전체저항이 증가한다는 것을 확인할 수 있다. 그러므로 입자의 크기가 크다고 해서 전도도가 높다고 말할 수 없으며, 전도도 측정을 통한 분석이 필요하다. 또한, 전도도에 중요한 영향을 미치는 것이 입자내의 불순물인데, 여기서 말하는 불순물은 실리카이다. 이 실리카는 입자 경계면에서 비표면적당 농도가 소결온도, 밀도, 입자크기의 증가에 따라서 증가한다. 이 불순물은 입자 경계면으로 분리되어 산소이온의 통로를 막으며, 이러한 방해 작용으로 인해 입자 경계면의

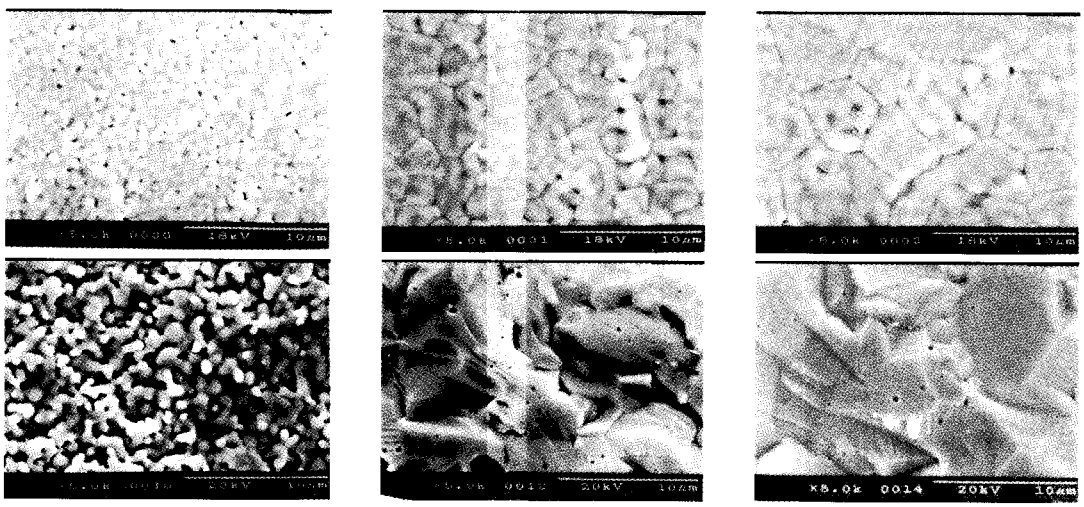


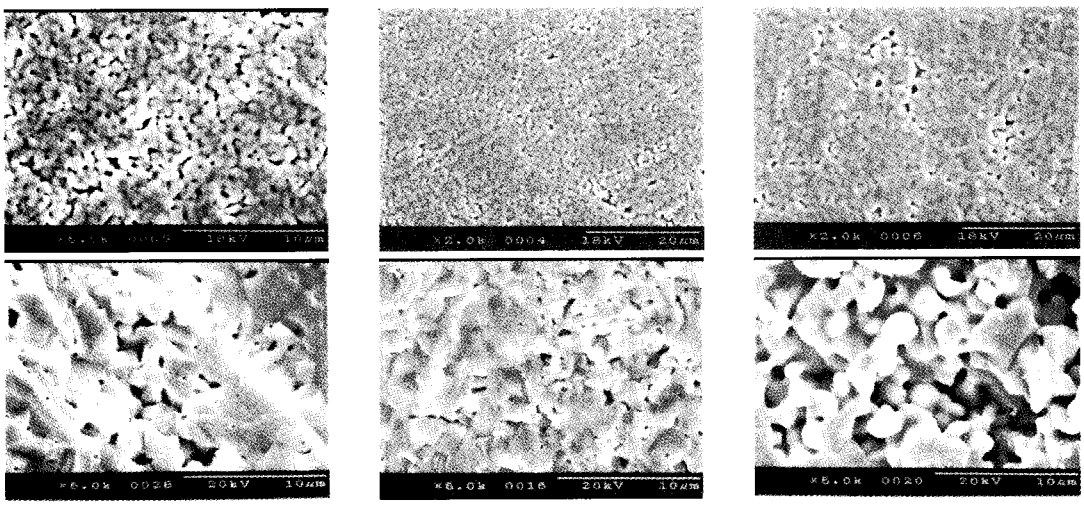
Fig. 6. Microstructure of the YSZ electrolyte membrane at dry process.
Sintering temperature : (a)1300℃ (b) 1400℃ (c) 1500℃

저항이 증가하는 것으로 판단된다[24-26].

Fig. 7은 습식공정에서 소결온도의 변화에 따른 YSZ 전해질의 표면과 단면의 전자현미경 사진을 나타내었다. 사진을 관찰하면 기공이 상당히 많고, 입자들이 서로 균일하게 분포되어 있지 않은 것은 밀링 시간의 부족으로 첨가제들이 고르게 분산이 되지 않았음을 확인할 수 있고, 첨가제의 양이 상대적으로 분산제보다 높다는 것을 알 수 있다. 소결온도가 증가할수록 입자크기가 커짐을 보이며, 단면 사진으로 보아 1400℃일 때 기공분포가 상대적으로 적고, 입자간의 연결 상태를 뚜렷하게 확인 할 수 있다. 이러한 기공의 분포는 전도도에 많은 영향을 주므로 첨가제의 비율을 최적화 시키는 과정이 중요하다.

사진에서 보여 지는 바와 같이 표면에 이물질이 보이는 것은 휨 현상 방지하기 위해 aluminum oxide powder(<10 ㎛, 99.7%, SIGMA-ALDRICH Inc.)를 사용한 것이며, 열의 분산을 주기 위함이다. 두 공정에서 휨 현상을 확인할 수 있는데 이는 disc제작시의 밀도분포와 소결과정에서 생기는 것으로 판단된다. 습식법에서 휨 현상은 잘 나타나지 않았다. 이것은 유기첨가제들이 소결과정에서 전부 휘발된 후, 입자성장과 수축으로 인해 빈 공간을 메우기 때문이라고 판단되며, 이렇게 기공을 최대한 줄이고 휨 현상을 방지하기 위해서는 유기첨가제의 비율을 최적화시키는 연구가 수행되어야한다. 건식법에서는 8YSZ의 전처리 과정을 사용하므로 소결온도 내에서는 대부분이 zirconia이다. Y_2O_3(13.71%), Al_2O_3(0.005%), SiO_2(0.002%), Fe_2O_3(0.004%), Na_2O(0.005%)이 소량 첨가되어 있으나 Y_2O_3를 제외한 나머지 성분들은 극소량이므로 타서 없어지는 성분이 거의 없다고 볼 수 있다. 이것은 기공이 많이 생기지 않음을 뜻한다. 이로 인해, Fig. 8에서 보듯이 입자들이 서로 경쟁적으로 성장함으로 인해 휨 현상이 일어나는 것으로 보여 진다. 이것은 전해질 막의 제작에 있어서 승온 스케쥴, 열의 분산과 밀도가 중요하다는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 Fig. 7에서 1400℃로 소결한 YSZ 전해질 막을 두 단계로 소결한 후의 표면과 단면 사



(a) (b) (c)

Fig. 7. Microstructure of the YSZ electrolyte membrane at wet process.
Sintering temperature : (a)1300℃ (b) 1400℃ (c) 1500℃

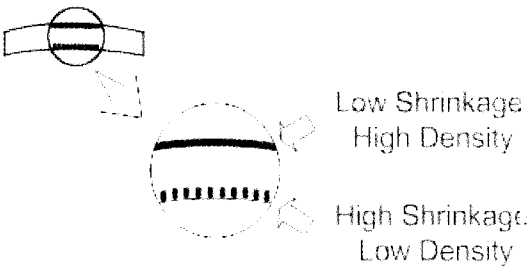
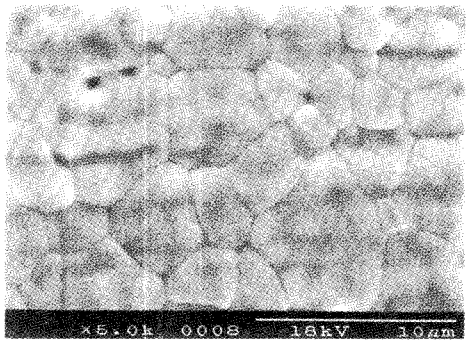


Fig. 8. Schematic diagram of flexure phenomenon.

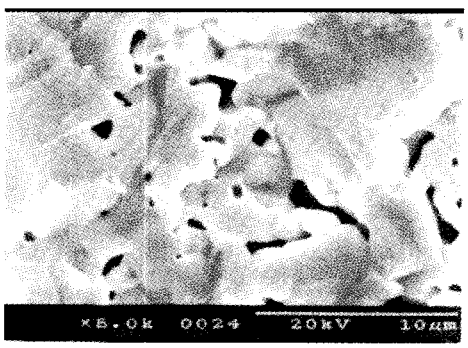
진이다. 1400℃로 7시간 첫 소결을 하였으며, 1400℃에서 20시간 두 번째 소결을 하였다. 입자크기는 처음 소결하였을 때(〈4㎛)보다 두 배정도(〈8㎛)의 성장을 보였으며, 이로 인해 기공은 감소하였음을 알 수 있다. 하지만 밀도는 두 단계 소결과 거의 차이가 없었다. 이것으로 보아 소결밀도는 첫 번째 소결과정에서 결정되어짐을 알 수 있다.

4. 결 론

YSZ pre-treatment powder을 이용하여 건식법과 습식법의 두 가지 공정에 의한 전해질 막의 미세구조에 대한 특성을 분석하였다. 건식법에서는 순수한 8YSZ를 사용함에 있어서 입자크기를 균일하게 만드는 과정이 중요하며, 습식법에서는 유기 첨가제의 배합비율에 따른 미세구조의 해석을 통하여 sintering temperature와 holding time의 열처리 하에서 이온전도도와의 관계를 알아보았다. 소결 후의 YSZ 입자는 안정한 큐빅 구조를 가지고 있으며, 이는 이온전도도에 중요한 역할을 하는 것으로 보인다. 입자 경계면의 이온전도도는 밀도와는 긴밀한 관계에 있지만 전해질의 입자크기에는 영향을 받지 않는다. 대조적으로 입자내의 이온 전도도는 전해질의 밀도와 입자 크기 모두 관계가 있는 것으로 나타났다. 이는 밀도와 적절한 입자크기의 미세구조는 이온 전도체의 효율을 크게 향상시키는데 필수적인 요소인 것으로 판단된다[27].



(a)



(b)

Fig. 9. Microstructure of electrolyte membrane in two step sintering. (a) surface (b) cross section

후 기

본 연구는 과학기술부 21C 프론티어 "고효율 수소 제조·이용·저장 연구 개발사업"의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1) W. Kreuter, H. Hofmann : Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, 1998, pp. 661-666.
2) C. A Schug : Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, 1998, pp. 1113-1120 .
3) B. Campillo, P. J. Sebastian, S. A. Gamboa, J. L. Albarran : Masterials Science and Engineering: C, Vol. 19, 2002, pp. 115-118.
4) F. S. Hoor, C. L. Aravinda, M. F. Ahmed : J.

Power Sources, Vol. 103, 2001, P. 147-149.
5) Ph. Vermeiren, W. Adriansens, J. P. Moreels : Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, 1998, pp.321-324.
6) M. U. Kleinke, M. Knobel, L. O. Bonugli : Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 22, 1997, pp. 759-762.
7) W. Dönitz, G. Dietrich, E. Erdle : Int. J. Hydrogen, Energy, Vol. 13, 1988, P. 283.
8) W. Dönitz, E. Erdle : Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 10, 1985, P. 291.
9) W. Dönitz, E. Erdle and R. Streicher : "Electrochemical Hydrogen technology", H. wendt,
Elsevier, Amsterdam, Netherlands. 1990.
10) J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, A. sawata, M. Katou and K. Hirano, Denki Kagaku, Vol. 58, 1990, pp. 520-527 .
11) K. Huang, M. Feng, and J. B. Goodenough : J. Am. Cerm. Soc. Vol. 81, 1998, pp. 357-362.
12) O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi : Solid State Ionic Materials, World Scientific Publishing Co, London, 1994, P. 51.
13) O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi : Solid State Ionic Materials, World Scientific Publishing Co, London, 1994, P. 733.
14) J. F. Baumard, P. Abelard, N. Claussen, M. Ruhle : Science and Technology of Zirconia II, The American Ceramic Society, Westerville, 1984, P. 555.
15) A. K. Maiti, B. Rajender : Materials science and Engineering A, Vol. 333, 2002, pp. 35-40
16) L. Braun, J. R. Morris : Am. Ceram. Soc. Bull., Vol. 64, 1985, pp. 727-729
17) M. Kleitz, C. Pescher, L. Dessemond :Science and Technology of Zirconia V, Technomic, Lanster, PA, Vol. 9, 1993, P. 593
18) L. Dessemond, J. Guindet, F. Grosz, P. Zegers : Proceedings of the 2nd International Symposium on SOFC, brussels, Belgium, 1991, P. 409
19) I. R. Gibson, G.P Dransfield, J.T.S. Irvine : J. Master. Sci. Vol. 33, 1998, P. 4297
20) F. S. Brugner : Marquette University, Milwaukee, WI, 1971.
21) A. Cheikh, A. Madani, A. Touati, I : J. Eur. Ceram Soc. Vol. 21, 2000, pp.. 1837-1841
22) P. Mondal, A. Klein, H. Hahn : Solid State Ionics, Vol. 118, 1999, pp. 331-339
23) M. J. Verkerk, B. J. Middelhuis, A. J. Burggraaf : Solid State Ionics, Vol. 6, 1982, P. 159.
24) S. H. Chu, M. A. Seitz : J. Solid state chem. Vol. 23, 1978, P. 297.
25) N. M. Beekmans, L. Heyne : Electrochim. Acta, Vol. 21, 1976, P. 303.
26) J. E. Bauerle : J. Phys. Chem. Solids, Vol. 30, 1969, P. 2637
27) K. A. Khor, X, J, chen : Materials science and Engineering, A335, 2002, pp. 246-252